Ueber das Phenylindoxyl

und

einige Derivate des Benzoins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 10. August 1895

von

Hugo Hütz

aus Frankfurt a. M.

Opponenten:

Herr cand. phil. Hermann Schmidtmann.
» » » Hermann Robinson.
» Dr. med. Albert Braunschmidt.

Berlin 1895.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0231

Einleitung.

Zur Aufklärung der Konstitution des Nitrosoacetons untersuchte V. Meyer[1]) die Einwirkung des Hydroxylamins auf unsymmetrisches Bichloraceton $CH_3CO\,CH\,Cl_2$. Statt zu dem erwarteten Nitrosoaceton zu gelangen, erhielt er einen Körper von der Formel $CH_3C(NOH)CH(NOH)$. Es zeigte sich, dass dieser Ersatz des Sauerstoffatoms durch die NOH-Gruppe mittels Hydroxylamin für alle Ketone und auch für die Aldehyde charakteristisch ist. Die so erhaltenen Körper, Oxime, kristallisieren meist schön und erwiesen sich zur Erkennung der Ketone und Aldehyde sehr geeignet.

Noch grösseres Interesse erregten die Oxime aber durch die von V. Meyer und Goldschmidt[2]) gemachte Entdeckung zweier verschiedener Benzildioxime $C_6H_5C(NOH)C(NOH)C_6H_5$, deren Strukturidentität durch V. Meyer und Auwers[3]) nachgewiesen wurde. Die letzteren fügten noch ein drittes Isomeres[4]) hinzu, glaubten aber die Isomerie auf beschränkte Drehbarkeit einfach verbundener Kohlenstoffatome zurückführen zu sollen, etwa im Sinne der Formeln

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=N.OH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-C=N.OH \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5-\!\!-C=N.OH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ HO.N=C-C_6H_5. \end{array}$$

[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. **82**, 1164.
[2]) ibidem **83**, 1616, 2176.
[3]) ibidem **88**, 784.
[4]) ibidem **89**, 705.

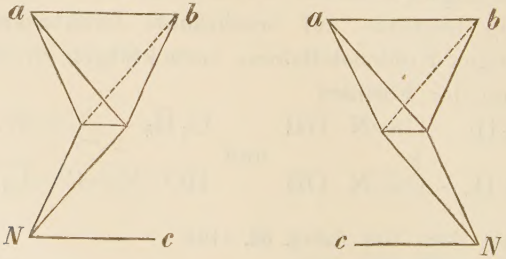
Fast zu derselben Zeit entdeckte Beckmann [1]) ein Isomeres des gewöhnlichen Benzaldoxims $C_6H_5 - CH = N.OH$, deren Strukturidentität Goldschmidt [2]) nachwies. Diese mit der obigen Auffassung der Benzildioxime unvereinbare Thatsache führte Hantzsch und Werner [3]) zu der im Folgenden entwickelten Theorie.

Körper, welche trotz Identität der Strukturformel in allen physikalischen und in gewissen chemischen Eigenschaften eine durch Strukturformel nicht ausdrückbare Verschiedenheit aufweisen, aber keine Wirkung auf das polarisierte Licht haben, sind geometrisch-isomer.

Die geometrische Isomerie der Stickstoffverbindungen ist der der Aethylenverbindungen vergleichbar. Sie beruht darauf, dass die drei Valenzeinheiten des Stickstoffatoms in gewissen Stickstoffverbindungen nicht in einer Ebene liegen. Denkt man sich in den Aethylenverbindungen abC:Ccd eine Gruppe z. B. Cd durch N ersetzt, so ergeben sich Körper mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff von der Formel abC:Nc. Und wie die Körper mit Kohlenstoffdoppelbindung in zwei Konfigurationen bestehen, so existieren stereoisomere Körper mit Kohlenstickstoffdoppelbindung gemäss den Konfigurationen:

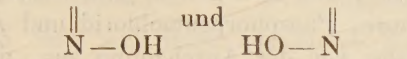
$$\begin{array}{ccc} a-C-b & & a-C-b \\ \| & \text{und} & \| \\ N-c & & c-N \end{array}$$

Derartige Molekeln sind nach der Tetraëdertheorie räumlich durch folgende Symbole wiedergegeben:



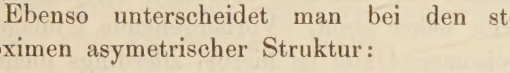
[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. **89**, 429.
[2]) ibidem **90**, 2163.
[3]) ibidem **90**, 11.

Die Aldoxime $R-CH=NOH$ werden, je nachdem sich Oximhydroxyd und Aldehydwasserstoff in Nachbar- oder in Gegenstellung befinden, unterschieden als



Synaldoxime und Antialdoxime.

Ebenso unterscheidet man bei den stereoisomeren Ketoximen asymetrischer Struktur:



Syn-Phenyltolylketoxim und Anti-Phenyltolylketoxim.

Die Entstehung von Oximen der einen oder anderen Konfiguration richtet sich im Allgemeinen nach folgenden Regeln:

1a) Die eine Konfiguration ist in alkalischer Lösung, also als Natriumverbindung, die andere in saurer Lösung, also als Chlorhydrat oder Acetylderivat, begünstigt. Daher entsteht bei der Bildung der Oxime aus den Ketonverbindungen, je nachdem das Hydroxylamin in alkalischer oder in saurer Lösung einwirkt, das eine der beiden Isomeren vorwiegend oder ausschliesslich.

1b) Sowohl aromatische Synaldoxime als auch Antialdoxime liefern durch trockenes Salzsäuregas Chlorhydrate, welche durch Wasser die Antialdoxime, durch Sodalösung die Synaldoxime erzeugen.

2) Der Einfluss der Wärme bewirkt stets die Umwandlung des im freien Zustande labilen Oxims in das stabile.

3) Von entscheidendem Einfluss auf die Konfiguration von Oximen ist die Natur substituierender Radikale. Die Beeinflussung hierdurch ist so regelmässig, dass man geradezu eine Wirksamkeitsskala der Gruppen hinsichtlich ihrer Anziehung auf das Oximhydroxyl aufstellen konnte. Am stärksten anziehend wirkt $COOH-CH_2$, dann COOH, C_6H_5 u. s. w., am schwächsten CH_3.

Zur Konfigurationsbestimmung dient nach Hantzsch[1]) hauptsächlich die Umlagerung der Oxime in die strukturisomeren substituierten Säureamide, die sogen. Beckmann'sche Reaktion.[2]) Als umlagernde Mittel dienen Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid. Man geht dabei von der Anschauung aus, dass dasjenige Radikal, welches sich mit dem Hydroxyl verschiebt, ihm auch im Oxim näher steht. Vorhergehende Umlagerung in das stereoisomere Oxim ist hierbei allerdings nicht ausgeschlossen.

Als Beispiel seien die beiden Oxime des *p*-Tolylphenylketons[3]) angeführt. Das stabile Oxim giebt bei der Beckmann'schen Umlagerung Toluylanilid; ihm wäre also die Syn-Stellung zuzuschreiben:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-C_6H_4CH_3 \\ \quad\quad\| \\ HO-N \end{matrix} \quad = \quad C_6H_5NHCOC_6H_4CH_3$$

Stabiles Syn-Ketoxim. Toluylanilid.

Das labile Oxim des *p*-Tolylphenylketons giebt hingegen Benztoluidid. Es besitzt demnach die Konfiguration:

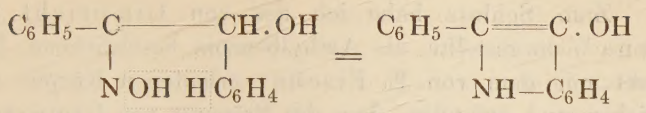
$$\begin{matrix} C_6H_5-C-C_6H_4CH_3 \\ \quad\quad\| \\ \quad N-OH \end{matrix} \quad = \quad C_6H_5CONHC_6H_4CH_3$$

Labiles Anti-Ketoxim. Benztoluidid.

Bei den Versuchen, die Beckmann'sche Umlagerung auch auf das Benzoinoxim zu übertragen, beobachtete ich eine sehr merkwürdige Reaktion, denn an Stelle des erwarteten Säureamids erhielt ich einen Körper, der als Phenylindoxyl erkannt wurde. Eine ähnliche intramolekulare Wasserabspaltung ist noch nicht bekannt und würde sich die Entstehung des Indoxyls etwa folgendermaassen darstellen:

---

[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. **91**, 22.
[2]) ibidem Jahrg. **87**, 1508.
[3]) ibidem Jahrg. **90**, 2325, 2776; **87**, 2581; **91**, 52, 4028.

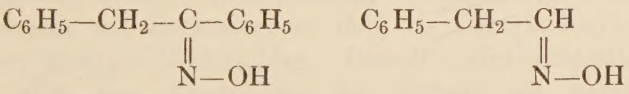


Stabiles Anti-Benzoinoxim (α). Pr-2-Phenylindoxyl.

Ausserdem lässt sich noch aus dieser Reaktion der interessante Schluss ziehen, dass dem stabilen α-Benzoinoxim[1]) die Anti-Stellung zugeschrieben werden muss, da nur dieses glatt Phenylindoxyl liefert.

Dieselbe Konfiguration kommt dem von E. Fischer[2]) dargestellten Methylbenzoinoxim zu, da es bei gleicher Behandlung unter Abspaltung von Methylalkohol den nämlichen Körper liefert.

Leider ist es bisher nicht gelungen, diese Reaktion bei dem Oxim des Desoxybenzoïns und des Phenylacetaldehyds, welche nur in einer Form bekannt sind, zu erhalten. Vermutlich liegt der Grund darin, dass bei denselben das Oximhydroxyl die Syn-Stellung einnimmt. Für beide Oxime wäre diese Konfiguration der Theorie nach auch die bevorzugte:



Syn-Desoxybenzoinoxim. Syn-Phenylacetaldoxim.

Ausser dieser eigentümlichen Reaktion des Methylbenzoïnoxims versuchte ich die Reduktion desselben zu Aminomethoxydibenzyl $C_6H_5CH(OCH_3)CH(NH_2)C_6H_5$. Zum Ziele führte nur Natriumamalgam in alkalischer Lösung, da durch andere Reduktionsmittel zugleich die Methoxylgruppe abgespalten wurde. Von der Base stellte ich mehrere Derivate dar.

Die Reduktion des Methylbenzoins führt, je nachdem man in alkalischer oder in saurer Lösung arbeitet, zum Methylhydrobenzoin oder zum Desoxybenzoin.

---

[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. **87**, 492.

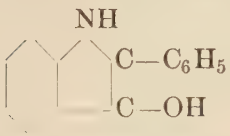
[2]) ibidem Jahrg. **93**, 2412.

Zum Schluss habe ich das von Limpricht und Jena [1]) dargestellte, als Aethylbenzoin beschriebene, Produkt mit dem von E. Fischer erhaltenen Körper verglichen und gefunden, dass das Präparat von Limpricht und Jena nicht als Aethylbenzoin aufzufassen ist.

[1]) Annalen **155**, 97.

Experimenteller Teil.

Pr-2-Phenylindoxyl [1]).



Das fein gepulverte Methylbenzoinoxim [2]) löst sich in der 20fachen Menge kalter, konzentrierter Schwefelsäure beim kräftigen Umschütteln ziemlich leicht auf und die Flüssigkeit färbt sich erst gelbbraun, später dunkelrot. Giesst man dieselbe nach 3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur auf Eiswasser, so fällt das Phenylindoxyl als gelber, flockiger Niederschlag. Dasselbe wird ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers aus warmem Chloroform umkristallisiert. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet hat es die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO$.

Analysen:

I. 0.1936 g Substanz gaben 0.5725 g CO_2 und 0.0941 g H_2O.

II. 0.2074 g Substanz ergaben bei 14° und 761 mm Bar. 11.9 ccm N.

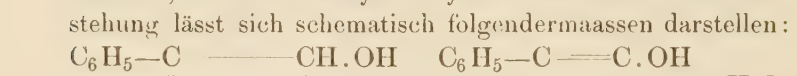
Berechnet für $C_{14}H_{11}NO$		Gefunden
C	80.39	80.65 pCt.
H	5.26	5.40 »
N	6.70	6.76 »

[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. **95**, 585.

[2]) ibidem Jahrg. **93**, 2412.

Da die Schwefelsäure auf das Methylbenzoinoxim unter Abspaltung von Methylalkohol eingewirkt hatte, so war zu erwarten, dass das Benzoinoxim bei der gleichen Behandlung die Elemente des Wassers verlieren und in dieselbe Verbindung übergehen würde. Dies ist in der That bei dem α-Benzoinoxim gelungen, welches nach der Vorschrift von Goldschmidt und Polonowska[1]) durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzoin mit freiem Hydroxylamin erhalten wurde.

Die Verbindung $C_{14}H_{11}NO$ geht bei Einwirkung reduzierender Agentien sehr leicht und vollständig in Pr-2-Phenylindol $C_{14}H_{11}N$ über. Da dieselbe ferner den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv färbt und sich in Alkalien leicht löst, so muss man annehmen, dass der Sauerstoff als Hydroxyl im Pyrrolkern steht. Der Körper ist demnach als Oxy-α-phenylindol oder, was dasselbe ist, als Pr-2-Phenylindoxyl zu betrachten. Die Entstehung lässt sich schematisch folgendermaassen darstellen:



Benzoinoxim. Pr-2-Phenylindoxyl.

Da ein Präparat von β-Benzoinoxim[2]), welches allerdings nicht frei von α-Verbindung war, bei der gleichen Behandlung nur wenig Phenylindoxyl lieferte, so ist der Prozess offenbar von der Konfiguration abhängig. Das ist vielleicht auch der Grund, warum meine Versuche diese Reaktion auf das Oxim des Desoxybenzoins und des Phenylacetaldehyds, welche nur in einer Form bekannt sind, zu übertragen, bisher ohne Erfolg geblieben sind. Auch ist es nicht gelungen, aus dem Oxim des Benzoylcarbinols Indoxyl zu erhalten.

Vor längerer Zeit hat Laubmann[3]) aus dem Phenylhydrazin des Benzoylcarbinols durch Schmelzen mit Chlor-

[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. **87**, 492.
[2]) ibidem **90**, 2334.
[3]) Liebigs Annalen **243**, 246.

zink ein amorphes Produkt gewonnen, welches nach der Analyse und der Entstehungsweise Phenylindoxyl hätte sein können. Da aber seine Verwandlung in Phenylindol nicht gelang, so hat Laubmann selbst die Richtigkeit der Formel in Zweifel gestellt. In der That zeigt das Produkt mit der aus Benzoinoxim erhaltenen Verbindung nicht die geringste Aehnlichkeit.

Das α-Phenylindoxyl bildet kleine gelbe, glänzende Nadeln; es schmilzt nicht ganz konstant beim raschen Erhitzen gegen 175° zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich alsbald unter starker Gasentwicklung in eine dunkle, teerartige Masse verwandelt. Bei grösseren Mengen findet diese Zersetzung unter Verpuffung statt.

In Aether und heissem Alkohol ist es leicht, in Chloroform und Benzol erheblich schwerer, in Ligroin und Wasser fast unlöslich. Aus heissem Eisessig, worin es ziemlich leicht löslich ist, lässt es sich auch gut umkristallisieren.

Von verdünnter Natronlauge wird das α-Phenylindoxyl rasch aufgenommen, durch konzentrierte Natronlauge aber wieder als Salz gefällt. Aus der alkalischen Lösung wird durch Ansäuern wieder die unveränderte Substanz gefällt; beim Stehen an der Luft aber färbt sie sich durch Oxydation langsam dunkelgrün und scheidet braune Flocken ab.

In warmer starker Salzsäure löst sich die Verbindung in erheblicher Menge, wird aber durch Wasser ausgeschieden. Beim Erkalten der salzsauren Lösung kristallisieren feine Nadeln, welche jedoch beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum alle Salzsäure verlieren.

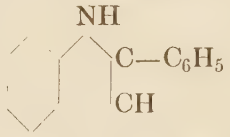
Die Lösung in Benzol färbt sich auf Zusatz von Pikrinsäure rot, was auf die Bildung eines Pikrates hindeutet; aber dasselbe ist nicht sehr beständig, da bei Anwendung von molekularen Mengen der grösste Teil des Phenylindoxyls aus der Benzollösung unverändert auskristallisiert.

Den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt das Phenylindoxyl je nach der Konzentration rot bis blauviolett.

Die Bildung des Phenylindoxyls ist ein recht glatter Prozess, denn die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 80 pCt. des angewandten Oxims und die an reinem, kristallisiertem Präparat etwa 60 pCt.

Aehnlich der Schwefelsäure wirkt beim α-Benzoinoxim Erhitzen mit trockenem Chlorzink auf 100°, nur ist die Ausbeute an Phenylindoxyl viel geringer.

Pr-2-Phenylindol.



Wie bereits erwähnt, geht das Pr-2-Phenylindoxyl durch Reduktion leicht in Pr-2-Phenylindol über. Ich verfuhr folgendermaassen:

α-Phenylindoxyl wird in der 20 fachen Menge Eisessig gelöst und mit der doppelten Menge Zinkstaub 1 Stunde in leichtem Sieden erhalten. Die klare Lösung wurde mit Wasser versetzt und der gefällte Kristallbrei abgesaugt. In farblosen, glänzenden Blättchen erhält man das α-Phenylindol durch Umkristallisieren aus 50—60 pCt. Alkohol oder durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther. Schmelzpunkt 186—187°; die Ausbeute beträgt 80 pCt. Den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt es rotviolett.

Analysen:

I. 0.1746 g Substanz ergaben 0.5575 g CO_2 und 0.0899 g H_2O.

II. 0.1747 g Substanz ergaben bei 15° und 763.5 mm Bar. 11 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N$		Gefunden
C	87.05	87.08 pCt.
H	5.70	5.72 »
N	7.25	7.41 »

Ausserdem wurde die Verbindung noch durch das Nitrosoderivat, das Pikrat und die Molekulargewichtsbe-

stimmung mit dem von Möhlau [1]), A. Pictet [2]) und E. Fischer [3]) dargestellten α-Phenylindol identifiziert. Möhlau hatte dem Körper seinerzeit die doppelte Molekularformel gegeben und ihn als Diphenyldiisoindol beschrieben. Molekulargewichtsbestimmung mit dem Beckmann'schen Apparat:

Siedepunkt des Aethers 35.00°.
» der 3.943 proc. ätherigen Lösung 35.44°.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N$	Gefunden
193	189 pCt.

Als Reduktionsmittel kann man statt Zinkstaub mit Eisessig auch Jodwasserstoffsäure benutzen:

Ich löste das α-Phenylindoxyl in der 20fachen Menge Eisessig und versetzte nach und nach in der Siedehitze mit der 20fachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure vom specif. Gewicht 1.96. Nach 20 Minuten lässt man erkalten und trocknet die sich ausscheidende violette Kristallmasse auf Thon. Die Ausbeute beträgt 60 pCt.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Pr-2-Phenylindoxyl.

Natriumamalgam wirkt auf das Indoxyl verharzend ein, wenn man die 50 proc. alkoholische Lösung mit 2 $^1/_2$ proc. Amalgam schüttelt. In schwefelsaurer Lösung findet überhaupt keine Einwirkung statt.

Oxydation von Pr-2-Phenylindoxyl.

Dasselbe wird durch konzentrierte Salpetersäure zu einem braunen Oel oxydiert. Mit verdünnter Salpetersäure auf 45° erwärmt wird das Phenylindoxyl in kaffeebraune Flocken verwandelt. Löst man diese in Benzol und versetzt mit Ligroin, so wird ein gelbbraunes Pulver

[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. **82**, 2480.
[2]) ibidem Jahrg. **86**, 1063.
[3]) Liebigs Annalen **236**, 133.

erhalten, das im Aussehen und Schmelzpunkt dem Laubmann'schen Präparat gleicht.

Aehnliche Produkte erhält man bei Anwendung von Chromsäure oder unterbromigsaurem Natrium als Oxydationsmittel.

Endlich sei noch die Einwirkung des Broms erwähnt. Löst man 1 Theil α-Phenylindoxyl bei 50° in möglichst wenig Eisessig und giebt 3 Theile Brom zu, so entsteht eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff. Auf dieser Temperatur wird erhalten bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht, der ausgeschiedene rote Kristallbrei sodann abgesaugt. Nach dem Trocknen auf Thon kristallisiert man aus viel absolutem Alkohol um. Auf diese Weise werden rote Säulen vom Schmelzpunkt 247° erhalten. Dieselben sind leicht löslich in Benzol, werden aber durch Petroläther wieder gefällt.

Die Kristalle lösen sich bei längerem Kochen in verdünntem Alkali mit roter Farbe klar auf und es macht sich schwacher Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar. Beim Ansäuern tritt ein Niederschlag auf, der nicht weiter untersucht wurde:

Analysen:

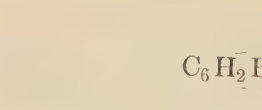
I. 0.1564 g Substanz gaben 0.2538 g CO_2 und 0.0313 g H_2O.

II. 0.1883 g Substanz ergaben bei 14° und 736 mm Bar. 6.5 ccm N.

III. 0.1729 g Substanz gaben 0.1675 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_7NBr_2O_2$		Gefunden
C	44.09	44.25 pCt.
H	1.84	2.22 »
N	3.67	3.92 »
Br^-	42.00	41.22 »

Der Analyse und der Löslichkeit in Alkali nach ist der Bromkörper am leichtesten als Isatinderivat zu erklären. Vielleicht kommt ihm die Strukturformel zu:



Wird die Lösung von α-Phenylindoxyl in Eisessig mit der 6 fachen Menge Brom versetzt und 10 Minuten gekocht, so erhält man eine bedeutende Menge eines in Benzol schwerer löslichen farblosen Produktes. Dasselbe ist weit bromreicher als obiger analysierter Körper.

Benzoylderivat des Pr-2-Phenylindoxyl.

Dasselbe fällt als fleischfarbene, beim Reiben an den Gefässwänden klebende Masse aus, wenn man das Indoxyl in verdünnter Natronlauge löst und mit Benzoylchlorid versetzt.

Beckmann'sche Umlagerung.

Bei den weiteren Versuchen, das Methylbenzoinoxim in ein isomeres Säureamid umzulagern, wandte ich folgende Methoden an. Dieselben führten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultate.

Nach der Vorschrift von Beckmann[1]) wurden 2 g Methylbenzoinoxim in 4 g Essigsäureanhydrid und 16 g Eisessig gelöst und unter Eiskühlung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelbes Oel aus, das sich dem Geruch und dem Schmelzpunkt des dargestellten Hydrazons nach als Bittermandelöl erwies.

Nach Hantzsch's[2]) Methode löste ich Methylbenzoinoxim in absolutem Aether und gab in der Kältemischung die 3—4 fache Menge Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen zu. Nach 2 Stunden wurde mit Wasser durchgeschüttelt und der Aether abgehoben. Der Aetherablauf roch durchdringend nach Isonitril. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein gelbes, nach Bittermandelöl riechendes Oel zurück, aus dem sich nach einiger Zeit farblose

[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. **87**, 2581.

[2]) ibidem **91**, 52.

Kristalle abschieden. Gereinigt hatten dieselben den Schmelzpunkt 132°, bestanden also wohl aus unverändertem Methylbenzoinoxim. Das übrige Oel war Benzaldehyd, wie der Schmelzpunkt 153° des Hydrazons bewies.

1.2-Diphenyl-1-amino-2-methoxy-äthan.

Ich löste 3 g Methylbenzoinoxim in 200 ccm 96 proc. Alkohol und gab unter kräftigem Umschütteln bei Zimmertemperatur 150 g $2^1/_2$proc. Natriumamalgam allmälich zu. Das überschüssige Alkali wurde öfters durch Einleiten von Kohlensäure abgestumpft. Nachdem alles Amalgam eingetragen war, wurde der Alkohol zum grössten Theil verdampft, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, der Aether verdunstet. Zur weiteren Reinigung löste ich das rückständige Oel in Aether und fällte mit wenig Oxalsäure in ätheriger Lösung. Das neutrale Salz ist unlöslich in Aether, während sich das saure ziemlich leicht darin auflöst. Das Oxalat wurde abgesaugt, in Wasser aufgenommen und die durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb dieselbe als gelbliches Oel zurück, das beim Reiben erstarrte.

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und wird von heissem Wasser in ziemlicher Menge aufgenommen. Aus wenig heissem Petroläther kristallisiert sie beim Reiben in der Kältemischung in kleinen farblosen Säulen vom Schmelzpunkte 84—85°. Die Ausbeute beträgt 60—70 pCt. des angewandten Oxims.

Analysen:

I. 0.1820 g Substanz gaben 0.5306 g CO_2 und 0.1286 g H_2O.

II. 0.1845 g Substanz ergaben bei 21.5° und 767 mm Bar. 10.0 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{17}NO$		Gefunden
C	79.30	79.51 pCt.
H	7.50	7.85 »
N	6.17	6.21 »

Der Reaktionsverlauf lässt sich durch die Gleichung

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-C- C_6H_5 + 3\,H \\ \quad\;\; | \quad\;\; \| \\ \quad OCH_3 \;\; NOH \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-C_6H_5 + H_2O \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad OCH_3 \;\; NH_2 \end{array}$$

ausdrücken.

Dargestellt wurden ferner das salzsaure Salz, das Pikrat und das Chloroplatinat. Ersteres wird aus heissem Wasser in farblosen Nadeln erhalten. Das Pikrat kristallisiert aus heissem Wasser in langen gelben Nadeln ohne Kristallwasser. In Alkohol ist es leicht, in Aether schwer löslich. Bei 208° zersetzt es sich vollständig. Das Chlorplatinat fällt als orangegelbe Masse aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit der anderthalbfachen berechneten Menge Platinchlorid versetzt. Aus heissem Wasser kristallisiert es kristallwasserfrei in orangegelben Tafeln, die sich bei 200° vollständig zersetzen.

Analyse des bei 100° getrockneten Chloroplatinats:

$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH-C_6H_5 \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad OCH_3 \;\; NH_2HCl \end{array} \right)_2 PtCl_4$$

Berechnet für die Formel	Gefunden
Pt 22.75	22.40 pCt.

Mit der freien Base machte ich noch den Versuch, die Methylgruppe abzuspalten durch 3stündiges Erhitzen mit der 10fachen Menge rauchender Salzsäure auf 140°. Das entstandene braune Produkt wurde mit Wasser ausgekocht und vom ungelösten Harz abfiltriert. Beim Versetzen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion erfolgte kein Niederschlag. Die Einwirkung der Salzsäure war also nicht in der gewünschten Weise verlaufen.

Acetyl-1.2-Diphenyl-1-amino-2-methoxy-äthan

$$C_6H_5-CH-CH-C_6H_5$$
$$\quad\quad|\quad\quad|$$
$$\quad OCH_3\quad NH-COCH_3$$

Ich löste die Base in der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und vertrieb den Ueberschuss desselben durch 5—6maliges Abdampfen mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade. Rein wurde das Acetylderivat erhalten durch Lösen in heissem Benzol und vorsichtiges Versetzen mit Ligroin. Es bildet weiche, seidenglänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 152—154°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Leicht löslich ist es in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin und Wasser.

Analysen:

I. 0.2031 g Substanz gaben 0.5642 g CO_2 und 0.1329 g H_2O.

II. 0.2741 g Substanz ergaben bei 17° und 755 mm Bar. 12.8 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_2$		Gefunden
C	75.84	75.76 pCt.
H	7.07	7.27 »
N	5.20	5.38 »

Benzoyl-1.2-Diphenyl-1-amino-2-methoxy-äthan

$$C_6H_5-CH-CH-C_6H_5$$
$$\quad\quad|\quad\quad|$$
$$\quad OCH_3NH-COC_6H_5$$

Das Benzoylderivat fällt als farblose Masse aus, wenn man die Base in heissem Wasser löst, die gleiche Menge Benzoylchlorid zugiebt und mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Dasselbe ist leicht löslich in Petroläther und Aether, unlöslich in Wasser. Es wird aus heissem 50procentigem Alkohol oder besser aus Benzol durch vorsichtiges Fällen mit Petroläther in farblosen Nadeln erhalten, die bei 202—204° schmelzen.

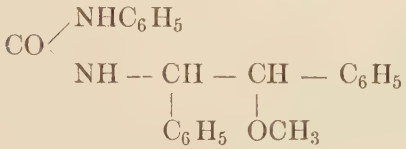
Analysen:

I. 0.1601 g Substanz gaben 0.4685 g CO_2 und 0.0954 g H_2O.

II. 0.2014 g Substanz ergaben bei 18° und 758 mm Bar. 7.75 ccm N.

Berechnet für $C_{22}H_{21}NO_2$		Gefunden
C	79.76	79.81 pCt.
H	6.34	6.62 »
N	4.23	4.43 »

Harnstoff von der Formel,



Löst man die Base in Aether und versetzt mit der auf 1 Molekül berechneten Menge Phenylcyanat, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers das Harnstoffderivat als gelbliches Oel zurück. Dasselbe ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Zur Analyse wird es gereinigt durch Umkristallisieren aus viel heissem Petroläther oder durch Lösen in wenig Benzol und Versetzen mit Petroläther. Kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°.

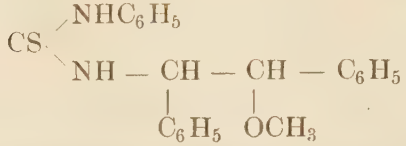
Analysen:

I. 0.2033 g Substanz gaben 0.5703 g CO_2 und 0.1198 g H_2O.

II. 0.2334 g Substanz ergaben bei 20° und 760.5 mm Bar. 17.0 ccm N.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2O_2$		Gefunden
C	76.30	76.01 pCt.
H	6.36	6.59 »
N	8.09	8.34 »

Sulfoharnstoff von der Formel,



Das dem vorigen Harnstoffderivat analoge Sulfoderivat wird auf ähnliche Weise erhalten, wenn man die ätherige Lösung der Base mit der auf 1 Molekül berechneten Menge Phenylsenföl versetzt. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus 60—70procentigem Alkohol kristallisiert es in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 136—137°.

Analysen:

I. 0.2131 g Substanz gaben 0.5710 g CO_2 und 0.1204 g H_2O.

II. 0.2926 g Substanz ergaben bei 19° und 762 mm Bar. 20.3 ccm N.

III. 0.2188 g Substanz gaben 0.1404 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2SO$		Gefunden
C	72.94	73.08 pCt.
H	6.06	6.28 »
N	7.73	7.88 »
S	8.84	8.81 »

Diphenyläthylamin.

Wie bereits erwähnt, kann das Methylbenzoinoxim bei Anwendung gewisser Reduktionsmittel unter Abspaltung der Methoxyl-Gruppe in Diphenyläthylamin übergeführt werden. Dasselbe ist von Leuckart und Janssen[1]) durch 5stündiges Erhitzen von Desoxybenzoin mit Ammoniumformiat auf 220° erhalten worden.

Bei der Anwendung von Natrium als reduzierendes Agens wurde folgendermaassen verfahren.

[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. **89**, 1409.

Ich löste Methylbenzoinoxim in der 15fachen Menge absoluten Alkohols und erhitzte am Rückflusskühler zum Sieden. Nach und nach wurde die gleiche Menge metallisches Natrium in kleinen Stückchen zugegeben und sodann mit Aether unter Zusatz von Wasser extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein gelbes, nicht kristallisierendes Oel zurück, das sich als ziemlich stark basisch erwies. Versetzt man nämlich die ätherige Lösung mit einer ätherigen Lösung von Oxalsäure, so fällt das Oxalat als farblose, kristallinische Masse aus. In farblosen Nadeln wird es erhalten, wenn man in Alkohol löst und vorsichtig mit Aether versetzt. Die Analysen lieferten jedoch keine übereinstimmenden Zahlen, vermutlich da das saure Salz mit dem neutralen ausfällt. Durch dies Verhalten unterscheidet sich die Base wesentlich von dem 1. 2-Diphenyl-1-amino-2-methoxyäthan.

Dagegen konnte das Chloroplatinat analysirt werden. Dasselbe kristallisiert aus heissem Wasser in goldgelben, grossen Blättchen mit 2 Molekülen Kristallwasser, was von Leuckart und Janssen nicht erwähnt wird.

Analyse des Chloroplatinats:

0.2312 g Substanz gaben bei 100° getrocknet 0.0097 g Gewichtsverlust und 0.0535 g Pt.

$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-CH-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad NH_2, HCl \end{array}\right)_2 PtCl_4 + 2\,H_2O$$

	Berechnet für	Gefunden
H_2O	4.27	4.20 pCt.
Pt	23.39	23.14 »

Ausserdem wurde die Identität der Base mit dem von Leuckart erhaltenen Produkt durch die Analyse des Acetylderivats und des mittels Phenylsenföl erhaltenen Sulfoharnstoffs festgestellt. Die Schmelzpunkte stimmten ebenfalls überein.

Analyse der Acetylverbindung:

0.1458 g Substanz gaben 0.4290 g CO_2 und 0.0949 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5-CH_2-CH(NH-C_2H_3O)-C_6H_5$	Gefunden
C	80.33	80.24 pCt.
H	7.12	7.23 »

Analyse des Sulfoharnstoffs:

I. 0.2490 g Substanz gaben 0.1650 g $BaSO_4$.

II. 0.2962 g Substanz ergaben bei 18° und 762 mm Bar. 21.4 ccm N.

	Berechnet für $CS<^{NH-C_6H_5}_{NH-CH(C_6H_5)-CH_2-C_6H_5}$	Gefunden
S	9.63	9.17 pCt.
N	8.43	8.43 »

Die Reduktion zu Diphenyläthylamin verlief im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH-OCH_3 \\ | \\ C-N.OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + 5\,H = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH-H \\ | \\ CH-NH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + H_2O + CH_3OH.$$

Goldschmidt und Polonowska[1]) hatten Diphenyloxäthylamin, $C_6H_5CH(OH)CH(NH_2)C_6H_5$, aus Benzoinoxim dargestellt, indem sie Natriumamalgam in essigsaurer Lösung als Reduktionsmittel anwandten. Während hierbei also die Hydroxylgruppe erhalten blieb, wurde aus dem Methylbenzoinoxim bei der gleichen Behandlung die Methoxyl-Gruppe abgespalten.

Ich löste 3 g Methylbenzoinoxim in 200 ccm 96procentigem Alkohol und gab bei Zimmertemperatur 100 g $2^1/_2$procentigen Natriumamalgams in kleinen Portionen unter Umschütteln zu. Mit 3 ccm Eisessig wurde stets schwach

[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. 87, 492.

sauer gehalten. Darauf wurde mit verdünnter Natronlauge gefällt und mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, das sich durch seine Eigenschaften wieder als Diphenyläthylamin erwies.

Propylbenzoin.

Ich löste Benzoin in der 5fachen Menge Propylalkohol und leitete gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung bei Zimmertemperatur ein. Nach eintägigem Stehen reduzierte die klare Flüssigkeit die Fehling'sche Lösung nicht mehr. Beim Eingiessen in Wasser fiel ein gelbes Oel aus, das ausgeäthert wurde. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein Oel zurück, welches löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform war, daraus aber nicht kristallisirte. Zur Reinigung wurde es zwei Mal im Vacuum fraktioniert. Beim letzten Mal ging das Propylbenzoin als gelbes Oel über bei 190° (uncorr.) unter 9 mm Druck. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Es zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, in der Vorlage kristallisieren gelbe Prismen aus, die dem Aussehen und Schmelzpunkt nach Benzil waren.

Analyse:

0.2968 g Substanz gaben 0.8731 g CO_2 und 0.1867 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$		Gefunden
C	80.31	79.88 pCt.
H	7.09	6.99 »

Da die Oxime meist schön kristallisierende Verbindungen sind, so wurde versucht, das Oxim des Propylbenzoins darzustellen.

Ich löste 1 Theil salzsaures Hydroxylamin in 5 Teilen 33procentiger Kalilauge, versetzte mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Alkohol und gab nach dem Abfiltrieren vom Chlorkalium 1 Theil Propylbenzoin zu. Nach 2 Tagen

wurde durch Wasser gefällt und mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb das Oxim des Propylbenzoins als farbloses Oel zurück, das nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

Reduction des Methylbenzoins.

Reduktionsmittel wirken auf das Methylbenzoin leicht ein und zwar erhält man je nach der Stärke des reduzierenden Agens Methylhydrobenzoin oder Desoxybenzoin. Die Bedingungen zur Bildung des einen oder anderen Produktes seien im Folgenden gegeben.

Methylhydrobenzoin,

$C_6H_5 - CH(OCH_3)CH(OH)C_6H_5$.

Methylbenzoin wurde in der 40fachen Menge 50procentigen Alkohols gelöst und unter kräftigem Umschütteln allmählich die 20fache Menge $2^1/_2$procentigen Natriumamalgams eingetragen, indem die Lösung durch Zusatz von Eisessig stets schwach sauer gehalten wurde. Darauf versetzte man mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und extrahierte nach dem Verdünnen mit viel Wasser das Methylhydrobenzoin mit Aether. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde das Produkt durch mehrfaches Ausfrieren aus Ligroin gereinigt und zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Methylhydrobenzoin ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Ligroin. Aus letzterem Lösungsmittel kristallisiert es in feinen Säulen, die bei 100.5—101.5° schmelzen. Die Ausbeute ist, abgesehen von den Verlusten beim Umkristallisieren, quantitativ. In kleinen Mengen destilliert es unzersetzt.

Analyse:

0.1519 g Substanz gaben 0.4400 g CO_2 und 0.0982 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2$		Gefunden
C	78.95	78.99 pCt.
H	7.02	7.18 »

Die Reduktion von Methylbenzoin mittels Natriumamalgam in alkalischer Lösung nimmt den gleichen Verlauf. Zur besseren Einwirkung des Amalgams ist es jedoch nötig, den grössten Teil des überschüssigen Alkali öfters mit Schwefelsäure abzustumpfen.

Methylhydrobenzoin wurde auch erhalten bei Anwendung von Natrium als Reduktionsmittel, entgegen der Erwartung, hierbei einen Teil des Sauerstoffs herausnehmen zu können.

Methylbenzoin wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen in der 15fachen Menge kochenden absoluten Alkohols gelöst und allmälich etwa die gleiche Menge Natrium in kleinen Stückchen zugegeben. Die Reduktion ist beendet, wenn sich der Alkohol dunkelrot färbt. Man verdünnt mit Wasser und äthert aus. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein rotes Oel, das beim Reiben erstarrt. Da hieraus durch Umkristallisieren kein reines Präparat erhalten werden konnte, wurde die Masse durch Aufstreichen auf Thon getrocknet und im Vacuum destilliert. Bei 175—177° (unkorr.) geht unter 9 mm Druck ein schwach gelbes Oel über, das rasch kristallinisch erstarrt. Aus heissem Petroläther werden grosse farblose Säulen erhalten, die dem Schmelzpunkt und der Analyse nach aus Methylhydrobenzoin bestanden.

0.2087 g Substanz gaben 0.6022 g CO_2 und 0.1319 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2$		Gefunden
C	78.95	78.70 pCt.
H	7.02	7.02 »

Ich hatte nun endlich versucht, vom Hydrobenzoin zum Methylhydrobenzoin durch direkte Methylierung zu gelangen. Beim Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung entstand aber anstatt des erwarteten Produktes ein chlorhaltiges Derivat, welches ich für das noch unbekannte

1,2-Diphenyl-1-Chloräthan-2-ol

von der Formel $C_6H_5—CH(OH)—CHCl—C_6H_5$ halte.

Das Hydrobenzoin für diesen Versuch wurde dargestellt nach der Vorschrift von Breuer und Zincke[1]) durch Reduktion von Benzoin mit 4 pCt. Natriumamalgam in alkalischer Lösung. Dasselbe wird in der 10 fachen Menge Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2 tägigem Stehen fällt auf Zusatz von Wasser ein braunes Oel aus, das mit Aether extrahiert wird. Nach dem Verdampfen des Aethers löst man das rückständige Oel in heissem Ligroin; beim Ausfrieren fällt es zuerst unverändert aus, erstarrt aber bald beim Reiben mit dem Glasstabe. Durch mehrfaches Lösen in der 20 fachen Menge Ligroin und Ausfrieren werden schwach bräunliche Nädelchen erhalten, die bei 80—82° schmelzen.

Analysen:

I. 0.1539 g Substanz gaben 0.4082 g CO_2 und 0.0816 g H_2O.

II. 0.1321 g Substanz lieferten 0.0791 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{13}ClO$		Gefunden
C	72.26	72.34 pCt.
H	5.59	5.89 »
Cl	15.27	14.86 »

Die Bildung des Körpers verläuft nach der Gleichung:

$C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—C_6H_5 + HCl$
$= C_6H_5—CHCl—CH(OH)—C_6H_5 + H_2O.$

Reduktion des Methylbenzoins in saurer Lösung.

Bei der Anwendung saurer Reduktionsmittel erhält man aus dem Methylbenzoin das Desoxybenzoin. Es wurde hierbei nach der Vorschrift von Zinin, verbessert von Victor Meyer und Oelkers[2]), verfahren, welche Desoxybenzoin aus Benzoin darstellten.

[1]) Annalen 198, 151.

[2]) Ber. chem. Ges. Jahrg. 88, 1296.

In einem mit Steigrohr versehenen Kolben erhitzt man 10 g Methylbenzoin, 30 g 75 procentigen Alkohol und 5 g granuliertes Zink auf dem Wasserbade zum Sieden und versetzt mit 15 g mit Salzsäure gesättigtem 80 procentigen Alkohol. Nach 2 stündigem Kochen werden weitere 10 g salzsäurehaltigen Alkohols zugesetzt, die Flüssigkeit zur Hälfte eingedampft, mit heissem Wasser gefällt und vom gelben Oel abgegossen. Das nicht kristallisierende Oel wird im Vacuum destilliert. Bei 190° (unkorr.) unter 25 mm Druck geht die Hauptmenge über und erstarrt alsbald zu einer kristallinischen Masse. Auf Thon getrocknet und aus wenig Petroläther umkristallisiert erhielt ich farblose kleine Tafeln vom Schmelzpunkt 55°.

Analyse:

0.1524 g Substanz gaben 0.4769 g CO_2 und 0.0886 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O$		Gefunden
C	85.71	85.35 pCt.
H	6.12	6.46 »

Oxydation von Methylbenzoin.

Von oxydierenden Agentien wurde die Einwirkung der Salpetersäure und des Broms untersucht.

Man trug Methylbenzoin in die 10 fache Menge abgerauchter, eiskalter Salpetersäure in kleinen Portionen ein, goss nach $^1/_2$ Stunde in Eiswasser und extrahierte das gefällte Oel mit Aether. Die ätherische Lösung wurde zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure mit Soda fest durchgeschüttelt. Der Aetherablauf war braunrot gefärbt, was auf die Bildung einer Nitroverbindung hinweist. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein dickes gelbes Oel zurück, das sich als stickstoffhaltig erwies. Es ist leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigäther, sehr schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Aus Alkohol wird es

durch Wasser, aus Aether und Benzol durch Ligroin als Oel gefällt. Beim Stehen an der Luft verharzt es unter Braunfärbung.

Methylbenzoin wurde in wenig Chloroform gelöst und die doppelte Menge Brom zugegeben. Bei gelindem Erwärmen fand plötzlich starke Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Nachdem die Einwirkung vorüber war, goss man die klare Flüssigkeit in eine Schale; beim Verdunsten setzten sich lange gelbe Kristalle ab. Dieselben lieferten aus 50 procentiger Essigsäure umkristallisiert bei 95° schmelzende, bromfreie, gelbe Prismen, die dem Aussehen, Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen nach Benzil waren.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Benzoylchlorid auf Methylbenzoin.

Da es nicht gelang, Brom in das Methylbenzoin einzuführen, musste noch die Einführung von Chlor versucht werden. Methylbenzoin löst sich in der $1^1/_2$ fachen Menge Phosphorpentachlorid bei gelindem Erhitzen leicht zu einer rotbraunen Flüssigkeit auf. Bei 30—40° begann die Entwicklung von Phosphoroxychlorid. Man erhielt etwa eine Stunde auf dieser Temperatur und goss dann die klare Flüssigkeit in kaltes Wasser. Das ausgeschiedene Oel wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Soda durchgeschüttelt und der Aether verdampft. Es blieb ein gelbes chlorhaltiges Oel zurück. Dasselbe ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton, Essigäther, Benzol und heissem Petroläther. Fällt aus letzterem beim Ausfrieren sowie aus Aether und Benzol durch Ligroin als Oel. Aus Petroläther werden beim Verdunsten ausserdem wenig gelbe chlorfreie Prismen erhalten, die dem Schmelzpunkt und dem Aussehen nach aus Benzil bestanden.

In der $1^1/_2$ fachen Menge Benzoylchlorid löst sich das Methylbenzoin leicht auf. Nach einstündigem Erhitzen

auf dem Wasserbade goss ich die klare gelbe Flüssigkeit in Wasser und schüttelte zur vollständigen Zerstörung des Benzoylchlorids mit Soda durch. Darauf wurde mit Aether extrahiert und nach dem Verdampfen des Aethers die rückständige farblose Kristallmasse aus Ligroin ausgefroren. Die Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte, dass die Krystalle aus unverändertem Methylbenzoin bestanden. Ebenso wirkte Benzoylchlorid bei 160° nicht auf Methylbenzoin ein.

Benzoyl- und Acetyl-Derivat des Methylbenzoinoxims.

Löst man Methylbenzoinoxim in stark verdünnter Natronlauge und setzt die gleiche Menge Benzoylchlorid zu, so fällt das benzoylierte Methylbenzoinoxim als farbloses, nicht kristallisierbares Oel aus.

Da Essigsäureanhydrid in der Wärme unter Bildung von Bittermandelöl spaltend auf Methylbenzoinoxim einwirkte, so löste ich das Oxim bei Zimmertemperatur in der 4 fachen Menge Essigsäureanhydrid durch Umschütteln und liess einen Tag stehen. Sodann wurde im Vacuum zur Vertreibung des überschüssigen Essigsäureanhydrids 5 bis 6 Mal mit absolutem Alkohol abgedampft. Das schwach gelbe, dicke Oel fiel aus heissem verdünntem Alkohol oder aus heissem Ligroin beim Erkalten als Oel und konnte auch auf andere Weise nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

Aethylbenzoin.

Von E. Fischer[1]) ist durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Benzoin ein Aethylderivat erhalten worden, welches ganz andere Eigenschaften zeigte, als das früher von Limpricht und Jena[2]) unter demselben Namen beschriebene Produkt. Da

[1]) Ber. chem. Ges. Jahrg. **93**, 2412.

[2]) Liebigs Annalen **155**, 96.

hier möglicherweise zwei Isomere vorlagen, so habe ich beide Produkte genau verglichen und gefunden, dass das zweite Aethylbenzoin garnicht existiert.

Nach der Vorschrift von Limpricht erhitzte ich 4 g Benzoin mit Natriumalkoholat (1 g Natrium in 20 ccm 92 procentigem Alkohol) im Rohr 3 Stunden auf 140—150°, verdampfte dann den Alkohol und fällte mit Wasser. Nach eintägigem Stehen wurde abfiltriert; ich erhielt so aus 16 g angewandtem Benzoin 10.8 g feste Substanz. Diese wurde mit 100 ccm Ligroin gekocht, abfiltriert und der Rückstand in wenig heissem Benzol gelöst. Beim Erkalten fiel Hydrobenzoin aus. Die Benzollösung wurde eingedampft und der Rückstand aus wenig Alkohol umkristallisiert. Dem Aussehen, dem nicht ganz konstanten Schmelzpunkt (bei 90—97° war alles geschmolzen) und den Analysen nach waren die so erhaltenen farblosen Prismen noch ein Gemisch zweier Körper. Die Ausbeute betrug 0.5 g.

Analysen:

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$		Gefunden		
C	80.00	80.51	81.00	80.75 pCt.
H	6.67	6.55	6.68	6.67 »

Limpricht und Jena.

C	80.2	80.3 pCt.
H	6.6	6.7 »

Der Auszug mit Ligroin enthält die grösste Menge fester Substanz. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ligroin erhielt ich Prismen vom Schmelzpunkt 64°. Die Bruttoformel $C_{28}H_{26}O_2$, welche Limpricht und Jena für dies Präparat aufstellten, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analysen:

Berechnet für $C_{28}H_{26}O_2$		Gefunden	Limpricht und Jena	
C	85.2	84.8	85.2	84.8 pCt.
H	6.6	6.6	6.6	6.7 »

Nun ist das Wahrscheinlichste, dass das von Limpricht und Jena als Aethylbenzoin beschriebene Produkt gar kein

Aethylbenzoin ist, sondern ein Gemisch von Isohydrobenzoin und dem Körper von der Formel $C_{28}H_{26}O_2$. Das Isohydrobenzoin, welches stets bei der Bildung von Hydrobenzoin als Nebenprodukt entsteht, ist in Alkohol bekanntlich leichter löslich als Hydrobenzoin. Bei der Trennung mittels Kristallisation aus Alkohol kann es also zugleich mit dem Körper $C_{28}H_{26}O_2$ ausfallen. Auch wurden einmal Prismen vom Schmelzpunkt 119° des Isohydrobenzoins isoliert. Ausserdem stimmen Isohydrobenzoin, Aethylbenzoin und $C_{28}H_{26}O_2$ in der Kristallform (Prismen) ziemlich überein und das Aethylbenzoin liegt in der procentischen Zusammensetzung und im Schmelzpunkt zwischen beiden andern.

Analysen:

	Isohydrobenzoin	Aethylbenzoin	$C_{28}H_{26}O_2$
C	78.5	80.0	85.2 pCt.
H	6.5	6.67	6.6 »
Schmp.	119°	95°	61°.

Bemerkenswert ist, dass die Analysenzahlen für den Wasserstoff meist etwas zu klein gefunden wurden, was sehr gut damit im Einklang steht, dass das als Aethylbenzoin beschriebene Produkt ein Gemisch von Isohydrobenzoin und dem Körper $C_{28}H_{26}O_2$ ist. Ferner ist auffallend, dass Limpricht und Jena beim Erhitzen von Benzoin mit Natriumalkoholat auf 170° unter Beibehaltung der übrigen Bedingungen kein Aethylbenzoin erhielten. Der Grund hiervon ist wohl darin zu suchen, dass sich Hydrobenzoin bei dieser Temperatur in Toluylen zersetzt.

Alle diese Gründe sprechen dagegen, dass Limpricht und Jena ein Aethylbenzoin in Händen hatten.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Wintersemester 1893 begonnen und am Schluss des Wintersemesters 1894/95 zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Emil Fischer für das grosse Wohlwollen, dessen ich mich von seiner Seite zur Zeit meines Studiums und besonders während dieser Untersuchungen zu erfreuen hatte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Es müssen zwei Hydrate der schwefligen Säure angenommen werden; ihre Metallsalze sind unsymmetrisch konstituiert.

II.

Die Bildung von Kondensationsprodukten in der aromatischen Reihe ist den Ortho-Verbindungen eigentümlich.

III.

Die Ueberreste eines in früheren Formationen thätigen Vulkans beweisen zugleich die Nähe grosser Wassermassen zu jener Zeit.

Vita.

Natus sum, Maximilianus Hugo Hütz, Francofurtensis, die XXIV mensis Maii a. h. s. LXXI patre Carolo, matre Helena, e gente Scharff, quos adhuc vivos esse magnopere gaudeo.

Fidei addictus sum evangelicae.

Per duodecim annos gymnasium reale adii Francofurtense.

Vere a. h. s. LXXXIX testimonium maturitatis ibi adeptus per septem semestria in universitatibus Genevensi et Berolinensi studia persecutus sum philosophica, chemica, physica, botanica, geologica.

Ducuerunt me viri illustrissimi:

Blasius, Dames, Dilthey, E. Fischer, Gabriel, Graebe, Jaekel, Kundt (†), Landolt, Monnier, Schwendener, Zeller.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum E. Fischer, Graebe interfui, physicis experimentis in laboratorio doctissimi professoris Kundt (†) me dedi.

Quibus omnibus viris gratiam habeo semperque habebo quam maximam.